

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 L 1/60

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 1/60

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 570 963

Aktenzeichen: P 15 70 963.4 (M 64643)

Anmeldetag: 24. März 1965

Offenlegungstag: 2. März 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

26. März 1964

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

355006

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Polymerisation eines polymerisierbaren Monomeren

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Monsanto Co., St. Louis, Mo. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.; Patentanwälte,
8000 München und 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt:

Mahlo, Edwin Kurt, East Longmeadow, Mass. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 7. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

BEST AVAILABLE COPY

COPIES 17

ORIGINAL INSPECTED

2.72 209 610/1884

11/80

DR. E. WIEGAND
MÜNCHEN
DIPL.-ING. W. NIEMANN
HAMBURG
PATENTANWÄLTE

8000 MÜNCHEN 15,
NUSSBAUMSTRASSE 10
TELEFON: 555474

1570963

Dr. Expl.

W. 12 108/65 7/We

Monsanto Company
St. Louis, Missouri (V.St.A.)

Verfahren zur Polymerisation eines
polymerisierbaren Monomeren

Die Erfindung bezieht sich allgemein auf ein neues und brauchbares Verfahren zur Erhöhung der Polymerisationswirksamkeit von Vinylpolymerisationsreaktionen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Erhöhung der Produkt- oder Leistungskapazität bestehender Polymerisationsanlagen unter gleichzeitiger Ausschaltung vieler der gefährlichen Probleme, die mit Initiatoren für rasche Polymerisation (fast polymerization initiators) verbunden sind.

209810/1384

BAD. ORIGINAL

In den letzten Jahren sind mehrere neue Arten von Polymerisationsinitiatoren zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei Verwendung von nur geringen Mengen an Polymerisationsinitiator eingeführt worden. Zu einer der geeigneteren Arten von Polymerisationsinitiatoren in dieser Beziehung gehören die Dialkylperoxydicarbonate, insbesondere Diisopropylperoxydicarbonat. Dieser Initiator und seine Verwendung bei Vinylpolymerisationen ist in der U.S. Patentschrift 2 464 062 ausführlich beschrieben. Obwohl Initiatoren dieser Art ausserordentlich vorteilhaft sind, ist gefunden worden, daß ihre Verwendung aufgrund der unter gewissen Arbeitsbedingungen eingeschlossenen Gefahren zahlreiche Sicherheitsvorkehrungen bedingt. Beispielsweise können ungewöhnliche Bedingungen bezüglich Wärme, Reibung oder Erschütterung schwere Explosionen bewirken. Außerdem können bei Verwendung des Initiators in großen Mengen und bei hohen Temperaturen heftige Reaktionen stattfinden.

Es ist vorgeschlagen worden, diese Schwierigkeiten durch eine Polymerisationsarbeitsweise zu überwinden, bei welcher die Peroxydicarbonatinitiatoren an Ort und Stelle während der Polymerisation eines Monomeren der

209810/1384

BAD ORIGINAL

Vinylart als eine getrennte Monomerenphase gebildet werden. Diese Polymerisationsarbeitsweise liefert jedoch Schwierigkeiten, insbesondere in Bezug auf die Regelung der Konzentration der Reaktionskomponenten. Außerdem ist gefunden worden, daß die Arbeitsweise aufgrund des zusätzlichen Rohmaterials und der erforderlichen Regulierungen vom wirtschaftlichen Standpunkt aus verschiedene Nachteile bietet.

Es ist ebenfalls vorgeschlagen worden, Polymerisationsprodukte der Vinylart durch eine Suspensionspolymerisationsarbeitsweise herzustellen, welche die Zugabe einer geringen Menge an Diisopropylperoxydicarbonat als Beschickung in Mischung mit stabilisierenden Chemikalien, wie Cyclohexan, Xylol od.dgl. umfaßt. Diese Arbeitsweise bietet jedoch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ebenfalls Schwierigkeiten. Es ist gefunden worden, daß bei Verwendung der üblichen Beschickungssysteme zur Zuführung von Katalysatoren dieser Art an verschiedenen Stellen des Messystems, d.h. in den Pumpen und den sich bewegenden Teilen Reibung erzeugt wird, wodurch eine potentielle Feuer- oder Explosionsgefahr hervorgerufen wird. Außerdem bewirkt, da viel weniger Initiator erforderlich

209810/1384

BAD ORIGINAL

ist, als gewöhnlich bei Polymerisationsreaktionen verwendet wird, die benötigte langsame Strömungsgeschwindigkeit ein Verstopfen der Katalysator-Beschickungsleitung und der Abgabedüse, aufgrund der durch restlichen Katalysator in der Leitung eingeleiteten Monomerenpolymerisation.

Gemäß der Erfindung wurde festgestellt, daß diese Nachteile oder Fehler der bisherigen Arbeitsweisen zur Regelung der Katalysatorbeschickung durch Verwendung eines geringeren Anfangs-Verhältnisses von Wasser zu Monomeren zu Beginn der Polymerisation überwunden werden und gleichzeitig größere Ausbeuten an Polymerisat geschaffen werden.

Ein Zweck der Erfindung ist daher die Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Einführung eines Initiators für rasche Polymerisation in ein Reaktionsgefäß, das ein polymerisierbares Monomeres der Vinylart enthält, bei welchem man einen geregelten Strom eines wäßrigen Mediums, das geringe Mengen des Initiators enthält, in das Reaktionsgefäß einführt.

Ein anderer Zweck der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Einführung eines Dialkylperoxydicarbonatinitiators in einem geregelten Strom eines

209810/1384

BAD ORIGINAL

wässrigen Mediums bei einer volumetrischen Strömungsgeschwindigkeit, die im wesentlichen der Volumenabnahme innerhalb des Reaktionsgefäßes äquivalent ist.

Ein weiterer Zweck der Erfindung ist die Schaffung einer sicheren und technisch durchführbaren Arbeitsweise zur Herstellung von Polymerisaten der Vinylart.

Diese und andere Zwecke der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung zusammen mit der Zeichnung, welche eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung veranschaulicht, ersichtlich.

In der Zeichnung wird eine Hochdruckleitung 1, von einer Quelle für wässriges Medium 2 zu einem Reaktionsgefäß 3 gezeigt, durch welche ein Strom eines wässrigen Mediums geleitet wird. Ein Initiatorbeschickungsbehälter 4, der einen Initiator für rasche Polymerisation in Lösung enthält, ist zwischen der Quelle für das wässrige Medium und dem Reaktionsgefäß angebracht, sodaß geregelte Mengen an Initiator entweder kontinuierlich oder in vorherbestimmten Intervallen in die Hochdruckleitung eingebracht werden können. Bei Verwendung eines Peroxydicarbonatinitiators

209810/1384

BAD ORIGINAL

wird der Initiator zweckmäßigerweise gegen Zersetzung stabilisiert, indem man ihn in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst, obwohl der Peroxydicarbonatkatalysator gewünschtenfalls in seiner festen Form verwendet werden kann. Es ist gefunden worden, daß bei Verwendung von Diisopropylpercarbonat als Initiator vernetzbare Lösungsmittel, wie Diäthylmaleat, die zu einem integralen Teil des Polymerisats werden, in dieser Hinsicht besonders geeignet sind, da das Problem der Entfernung des Lösungsmittels aus dem Polymerisat als Verunreinigung vermieden wird. Dies ist besonders vorteilhaft bei der Herstellung von Polymerisaten, die für Nahrungsmittelbehälter od.dgl. verwendet werden, bei welchen strenge Reinheitsanforderungen angewendet werden müssen. Der rasche Polymerisationsinitiator wird dem wässrigen Medium unter geregelter Mediumsdruck, wie Stickstoffgas oder Wasserdruck zugeführt, beispielsweise durch eine Beschickungsleitung 5 von einem Zylinder 6. Auf diese Weise ist die Masse des Katalysators bedeckt und unter hydraulischem Druck, wodurch mechanische Reibung durch das System während der Zugabe in das Reaktionsgefäß vermieden und weiter die Explosionsmöglichkeit verringert

209810/1384

BAD ORIGINAL

wird. Durch Einbringen des Katalysators in das Reaktionsgefäß in einem wässrigen Medium, das unter hohem Druck fließt, füllt das fließfähige Medium das Leitungsvolumen vollständig und verhindert, daß Monomeres eintritt und das System verstopft. Außerdem wird durch Zugabe des Katalysators in verdünnter Konzentration ein Polymerisaufbau und ein Verstopfen der Leitung aufgrund der Polymerisation des Monomeren an der Einführungsstelle in den Reaktor eliminiert.

Durch Anwendung dieses Systems gemäß der Erfindung wird ein weiterer bedeutender Vorteil gegenüber den üblichen Beschickungssystemen geschaffen, da während des Polymerisationsablaufes fortwährend ein wässriges Medium eingeführt wird. Es wurde gefunden, daß es bei den herkömmlichen Suspensionspolymerisationssystemen unter Verwendung von raschen Polymerisationsinitiatoren nötig ist, ein hohes Ausgangsverhältnis von Wasser zu Monomerem zu schaffen, um die exotherme Reaktionswärme innerhalb vernünftiger Grenzen zu regeln und eine genügend niedrige Viskosität aufrechtzuerhalten, die ausreicht, ein Rühren des Schlammes während des Fortganges der Polymerisation zuzulassen. Bei Anwendung des Systems

209810/1384

BAD ORIGINAL

gemäß der Erfindung kann das anfängliche Wasser zu Monomerem-Verhältnis erniedrigt werden, wodurch höhere Prozentsätze an Monomerem in einer gegebenen Beschickung ermöglicht werden. Beispielsweise liegt bei der Polymerisation von Vinylchlorid in Suspension das anfängliche Wasser zu Monomeren-Verhältnis allgemein zwischen 1,4 und 2,0; bei Anwendung des Systems gemäß der Erfindung ist es jedoch möglich, Beschickungen einzuführen, die Wasser zu Monomerem-Verhältnisse weit unter 1,4 aufweisen. Wenn der Polymerisationsablauf fortschreitet, hält ein konstanter Strom von Spülwasser, das mit dem Katalysator eintritt, und das während des ganzen Ablaufes beibehalten wird, die Pseudoviskosität des Schlammes trotz anwachsenden Polymerisatgehaltes aufrecht, wodurch ein gründliches und konstantes Rühren ermöglicht wird. Da die Polymerisation von einer allmählichen Volumenabnahme innerhalb des Reaktionsgefäßes begleitet ist, ist es zweckmäßig, die Geschwindigkeit der Zuführung des wässrigen Mediums auf ein volumetrisches Strömungsausmaß einzustellen, das der volumetrischen Schlammabnahme im wesentlichen äquivalent ist. Es ist leicht ersichtlich, daß die Anwendung des Systems gemäß der

209810/1384

EAD ORIGINAL

Erfindung die Herstellung wesentlich größerer Mengen an Polymerisat in einem Reaktionsgefäß von beliebiger Kapazität zuläßt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher veranschaulicht. Alle Mengenangaben sind, wenn nichts anderes angegeben ist, auf Gewichtsbasis bezogen.

Beispiel 1

110 Teile vorerhitztes Wasser, eine Lösung von 0,08 Teilen Hydroxypropylmethylcellulose als Suspensionsmittel und 0,25 Teile Sorbitmonolaurat als Teilchenporosität-Modifizierungsmittel werden in ein reines Reaktionsgefäß, das anschließend verschlossen wird, eingebracht und zur Entfernung von Sauerstoff im Vakuum gekocht. 100 Teile Vinylchlorid-Monomeres werden unter Druck zugegeben und die Mischung wird auf eine Temperatur von 54°C eingestellt. Wasser unter einem Druck von etwa 9,84 kg/cm² (140 psi) wird dem Reaktionsgefäß durch eine Hochdruckleitung bei einer Geschwindigkeit von 4 Teilen je Stunde zugeführt.

Eine Beschickung von 0,04 Teilen Diisopropylperoxydicarbonat-Initiator, gelöst in Diäthylmaleat als Lösungsmittel (40% bezogen auf Gewicht) wird der zum Reaktionsgefäß führenden Hochdruckleitung während eines Zeitraumes von 20 Minuten langsam zugeführt. Die Polymerisation beginnt unverzüglich und durch Mantelkühlung zur Entfernung der exothermen Reaktionswärme wird eine konstante Ansatztemperatur aufrechterhalten. Während des gesamten Polymerisationsablaufes wird dem Reaktionsgefäß kontinuierlich Spülwasser zugegeben. Wenn der Druck in dem Reaktionsgefäß auf einen vorbestimmten Wert abfällt, wird die Reaktion durch Ablassen des nichtumgesetzten Monomeren unterbrochen. Zu diesem Zeitpunkt beträgt das Wasser zu Vinylchlorid-Verhältnis etwa 1,5 im Vergleich mit dem anfänglichen Wasser zu Vinylchloridmonomerem-Verhältnis von 1,1. Der Harzschlamm wird dann gewonnen, zentrifugiert, getrocknet und unter Anwendung üblicher Arbeitsweisen gesiebt.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird mit der Abänderung wiederholt,

209810/1384

BAD ORIGINAL

daß 0,05 Teile Diisopropylperoxydicarbonat in fester Form in den Verdünnungsmittelstrom eingebracht werden.

Beispiel 3

Beispiel 2 wird mit der Abänderung wiederholt, daß 0,06 Teile Acetylcyclohexanpersulfonat anstelle von Diisopropylperoxydicarbonat verwendet werden.

Beispiel 4

Beispiel 1 wird mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von Vinylchlorid eine Beschickung von 100 Teilen Vinylacetat in das Reaktionsgefäß eingeführt wird.

Beispiel 5

Beispiel 2 wird mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 100 Teilen Vinylchlorid 100 Teile Styrol in das Reaktionsgefäß eingeführt werden.

Obwohl das Verfahren gemäß der Erfindung in Verbindung mit Dialkylperoxydicarbonat- und Acylpersulfonatinitiatoren, wie sie in der U.S.Pat. Anmeldung

Serial No. 286473 ausgeführt wird, beschrieben wurde, kann das Verfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung anderer Polymerisationsinitiatoren, bei welchen das Problem der Zugabe geringer Mengen Katalysator in geregelter Geschwindigkeit vorliegt, in gleicher Weise zur Anwendung kommen.

Außerdem kann, obwohl das Verfahren gemäß der Erfindung in Verbindung mit Suspensionspolymerisationsarbeitsweisen beschrieben wurde, bei welchen ein fester Polymerisationsinitiator als eine wässrige Phase eingeführt wird, das selbe Prinzip bei Emulsions- oder Lösungspolymerisationen von gleicher Nützlichkeit sein.

Übliche Suspensionsstabilisatoren, wie Gelatine, Celluloseäther od.dgl. können bei dem Verfahren gemäß der Erfindung ebenso wie übliche anionische und nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, Puffer Modifizierungsmittel für die Teilchenporosität, Prestabilisatoren od.dgl. verwendet werden,

Die Initiatorkonzentration variiert in Abhängigkeit von den besonderen Qualitäten und Arten der zu bildenden

209810/1384

BAD ORIGINAL

Polymerisate, es ist jedoch gefunden worden, daß bei Verwendung von Diisopropylperoxydicarbonat als Initiator allgemein Konzentrationen im Bereich von etwa 0,005 - 0,500 Teilen Initiator je 100 Teile Monomerem besonders vorteilhaft sind. Vorzugsweise wird die Konzentration zwischen 0,01 und 0,08 je 100 Teilen Vinylmonomerem gehalten. Die Temperaturen können im Bereich zwischen 0°C und 70°C liegen, es wurde jedoch gefunden, daß Temperaturen im Bereich zwischen 50° und 60°C besonders geeignet sind.

Die Geschwindigkeit der Zugabe des, den raschen Initiator enthaltenden wässerigen Mediums in das Reaktionsgefäß, hängt von mehreren Faktoren, wie dem anfänglichen Wasser zu Monomeren-Verhältnis, der Gefäßkapazität, dem gewünschten Wasser zu Monomeren-Endverhältnis, der gewünschten prozentualen Umwandlung, dem Ausmaß des Rührens od.dgl. ab. Die optimale Strömungsgeschwindigkeit und der Leitungsdruck können durch Berücksichtigung dieser und anderer Faktoren leicht empirisch bestimmt werden. Allgemein kann die Strömungsgeschwindigkeit des wässerigen Mediums zwischen 1 und 30 Teilen je Stunde, in Abhängigkeit von der

ausgewählten Gesamtzahl für die vollständige Einführung von Katalysator und Träger liegen. Es ist natürlich möglich, die Beschickung kontinuierlich oder diskontinuierlich während eines beliebigen Zeitintervalles oder als einzige Beschickung zuzugeben. Das Zeitintervall kann zwischen 20 Minuten und 2 Stunden liegen, es kann jedoch in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen innerhalb eines weiten Bereiches variieren.

Der Leitungsdruck soll zu jeder Zeit genügend höher als der Druck im Reaktionsgefäß sein, um eine positive Strömung sicherzustellen. Die Reaktordrücke können im Bereich von etwa 3,52 bis 12,3 kg/cm² (50 - 175 psi) liegen, wobei optimale Ergebnisse bei Drücken zwischen etwa 5,27 und 10,5 kg/cm² (75 - 150 psi) erzielt werden.

Obwohl Wasser allgemein als Trägermedium für den Initiator bevorzugt wird, können andere Bestandteile wie Kettenregulierungsmittel, d.h. Alkohole, Aldehyde od. dgl. Suspendierungsmittel dem Trägermedium gewünschtenfalls beigegeben werden.

Wie vorstehend ausgeführt, kann der Katalysator dem wässrigen Medium in seiner festen Form zugegeben

209810/1384

BAD ORIGINAL

werden, er wird jedoch vorzugsweise in Mischung mit einem Lösungsmittel, wie Diäthylmaleat, Cyclohexan, Toluol, od.dgl. in beliebigen Anteilen verwendet.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist auf solche monomere Materialien anwendbar, die eine einzige Methylengruppe enthalten, die mit einer Doppelbindung an das Kohlenstoffatom gebunden ist; d.h. Verbindungen, die eine einzige $\text{CH}_2=\text{C}$ Gruppe enthalten. Zu diesen Monomeren gehören: Vinylaromaten, wie Styrol, p-Chlorstyrol, Ester von aliphatischen α -Methylen-monocarbonsäuren, wie Methylacrylat, Äthylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Dodecylacrylat, 2-Chloräthylacrylat, 2-Chlorpropylacrylat, 2-2'Dichlorisopropylacrylat, Phenylacrylat, Cyclohexylacrylat, Methyl- α -chloracrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Methyläthacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhalogenide, wie Vinylchlorid oder Vinylbromid, Vinyläther, wie Vinylmethyläther, Vinylisobutyläther, Vinyl-2-Chloräthyläther, Vinylketone, wie Vinylmethylketon, Vinylhexylketon, Methylisopropenylketon, Isobutylen, Vinylidenhalogenide, wie Vinylidenchlorid,

Vinylidenchlorfluorid, N-Vinylverbindungen, wie N-Vinyl Pyrrol, N-Vinylcarbazol, N-Vinylindol, N-Vinylsuccinimid und andere ähnliche polymerisierbare Materialien. Das Verfahren gemäß der Erfindung ist auch auf die Mischpolymerisation von Mischungen aus zwei oder mehreren dieser monomeren Materialien anwendbar. Es ist gefunden worden, daß Vinylchlorid in dem System gemäß der Erfindung besonders geeignet ist.

Beliebige der anderen wie vorstehend erwähnten, äthylenisch ungesättigten Monomeren, die damit mischpolymerisiert werden sollen, können zu Beginn mit dem Vinylchlorid oder später während der Polymerisation zugegeben oder dem System während der Polymerisation langsam zugeführt werden. Außerdem kann ein Teil des Vinylchlorids anfangs zurückbehalten und bei fortschreitender Polymerisation zugegeben werden. Die Reaktionsprodukte werden gemäß üblicher Arbeitsweisen, deren Einzelheiten von der angewendeten besonderen Polymerisationsarbeitsweise abhängen, isoliert.

209810/1384

BAD ORIGINAL

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Polymerisation eines polymerisierbaren Monomeren mit einer $\text{CH}_2 = \text{C}$ Gruppe in einem Reaktionsgefäß, dadurch gekennzeichnet, daß man in das Reaktionsgefäß einen geregelten Strom eines wässrigen Mediums, das 0,005 bis 0,5 Teile eines Initiators für rasche Polymerisation je 100 Teile an polymerisierbarem Monomeren enthält, unter Druck einführt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das wässrige Medium mit einer volumetrischen Strömungsgeschwindigkeit einführt, die im wesentlichen der Geschwindigkeit der Volumenabnahme in dem Reaktionsgefäß äquivalent ist.

3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinitiator ein Dialkylperoxydicarbonat verwendet.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymerisierbares Monomeres Vinylchlorid verwendet.

5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polymerisationsinitiator in

BAD ORIGINAL

209810/1384

das wässrige Medium unter Druck des inerten Mediums einführt und dadurch eine mechanische Reibung in dem System ausschaltet.

6.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Dialkylperoxydicarbonat in das wässrige Medium als Lösung in Diäthylmaleat einführt.

7.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Initiator für rasche Polymerisation ein Acylpersulfonat verwendet.

8.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den geregelten Strom eines wässrigen Mediums unter einem ausreichenden Druck hält, um eine positive Strömung zum Reaktionsgefäß sicherzustellen, wobei das Reaktionsgefäß unter einem Druck von etwa 3,52 bis 12,3 kg/cm² (50 bis 175 psi) gehalten wird, und mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 30 Teilen je Stunde zuführt.

9.) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in ein eine wässrige Suspension des Monomeren enthaltendes Reaktionsgefäß unter Rühren einen geregelten Strom des 0,005 - 5 Teile Dialkylperoxydicarbonat enthaltenden wässrigen Mediums

BAD ORIGINAL

209810/1384

unter ausreichendem Druck zur Sicherstellung der positiven Strömung zum Reaktionsgefäß einführt, wobei das Reaktionsgefäß, wenn die Polymerisation fortschreitet, unter einem Druck von etwa 3,52 bis 12,3 kg/cm² gehalten wird, und die Polymerisation der Suspension fortgesetzt, bis das Verhältnis von Wasser zu Monomerem einen Wert zwischen 1,4 und 2,0 erreicht.

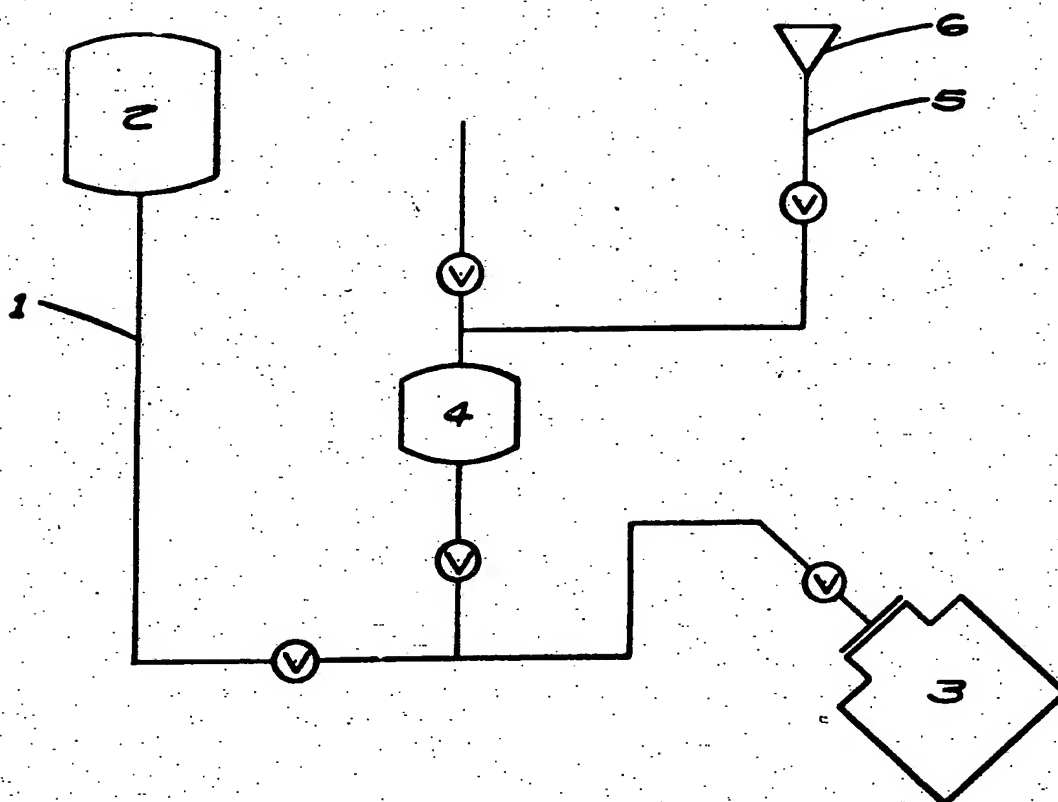
20
Leerseite

OT: 02.03.1972

AT: 24.03.1965

1570963

21



209810/1384

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.